

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
29. Januar 2004 (29.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/009569 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07D 301/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007989

(22) Internationales Anmeldedatum:  
22. Juli 2003 (22.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 33 383.1 23. Juli 2002 (23.07.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): BASF ATTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056  
Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BASSLER, Peter  
[DE/DE]; Maria-Mandel-Str. 18, 68519 Viernheim  
(DE). GÖBBEL, Hans-Georg [DE/DE]; Im Mosen-  
born 33, 67169 Kallstadt (DE). TELES, Joaquim,  
Enrique [PT/DE]; Reiherstr. 29a, 67166 Otterstadt (DE).  
RUDOLF, Peter [DE/DE]; Rautenthalermühle 12, 68526  
Ladenburg (DE).(74) Anwalt: HÖRSCHLER, Wolfram; ISENBRUCK/  
BÖSL/HÖRSCHLER/WICHMANN/HUHN, Theodor-  
Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,  
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE CONTINUOUS INTERMEDIATE SEPARATION OF AN OXIRANE PRODUCED BY THE  
OXIRANE SYNTHESIS WITH NO COUPLING PRODUCT BY MEANS OF A PARTITION-WALL COLUMN(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICH BETRIEBENEN ZWISCHENABTRENNUNG DES BEI DER KOP-  
PELPRODUKTFREIEN OXIRANSYNTHESE ENTSTEHENDEN OXIRANS UNTER VERWENDUNG EINER TRENNWAND-  
KOLONNE(57) Abstract: The invention relates to a continuous method for the intermediate separation of the oxirane produced by the reaction  
of a hydroperoxide with an organic compound, characterised in that the product mixture generated during the synthesis is separated  
in a partition-wall column into a low-, middle and high-boiling fraction and the oxirane is taken off with the middle-boiling fraction  
at the side tap point of the column and the hydroperoxide is taken off with the high-boiling fraction from the bottom of the column.(57) Zusammenfassung: Kontinuierlich betriebenes Verfahren zur Zwischenabtrennung des bei der Oxiransynthese durch Um-  
setzung eines Hydroperoxids mit einer organischen Verbindung entstehenden Oxirans, dadurch gekennzeichnet, dass das bei der  
Synthese entstehende Produktgemisch in einer Trennwandkolonne in eine Leicht-, Mittel und Hochsiederfraktion aufgetrennt und  
das Oxiran aus der Mittelsiederfraktion an der Seitenabzugsstelle der Kolonne und das Hydroperoxid aus der Hochsiederfraktion mit  
dem Sumpf der Kolonne entnommen wird.

---

**Verfahren zur kontinuierlich betriebenen Zwischenabtrennung des bei der  
koppelproduktfreien Oxiransynthese entstehenden Oxirans unter Verwen-**  
5 **dung einer Trennwandkolonne**

---

Die Erfindung betrifft ein kontinuierlich betriebenes Verfahren zur Zwischenab-  
trennung des bei der vorzugsweise koppelproduktfreien Oxiransynthese durch  
10 Umsetzung eines Hydroperoxids mit einer organischen Verbindung entstehenden  
Oxirans, wobei das bei der Synthese entstehende Produktgemisch in einer Trenn-  
wandkolonne in eine Leicht-, Mittel- und Hochsiederfraktion aufgetrennt und das  
Oxiran aus der Mittelsiederfraktion an der Seitenabzugsstelle der Kolonne und das  
Hydroperoxid aus der Hochsiederfraktion mit dem Sumpf der Kolonne entnom-  
15 men wird.

Nach den gängigen Verfahren des Standes der Technik können Oxirane durch  
Umsetzung geeigneter organischer Verbindungen mit Hydroperoxiden einstufig  
oder mehrstufig hergestellt werden.

20 Beispielsweise sieht das in der WO 00/07965 beschriebene mehrstufige Verfahren  
vor, dass die Umsetzung der organischen Verbindung mit einem Hydroperoxid  
wenigstens die Schritte (i) bis (iii) umfasst:

- 25 (i) Umsetzung des Hydroperoxids mit der organischen Verbindung unter Erhalt  
eines Produktgemisches, umfassend die umgesetzte organische Verbindung  
und nicht umgesetztes Hydroperoxid,
- (ii) Abtrennung des nicht umgesetzten Hydroperoxids aus der aus Stufe (i) re-  
sultierenden Mischung,
- 30 (iii) Umsetzung des abgetrennten Hydroperoxids aus Stufe (ii) mit der organi-  
schen Verbindung.

Demgemäss findet die Umsetzung der organischen Verbindung mit dem Hydroperoxid in mindestens zwei Stufen (i) und (iii) statt, wobei das in Stufe (ii) abgetrennte Hydroperoxid erneut in die Reaktion eingesetzt wird.

- 5    Vorzugsweise erfolgen dabei die Umsetzungen in den Stufen (i) und (iii) in zwei getrennten Reaktoren, vorzugsweise Festbettreaktoren, wobei vorzugsweise die Umsetzung der Stufe (i) in einem isothermen und die Umsetzung der Stufe (iii) in einem adiabatischen Reaktor stattfindet.

- 10   Allgemein kann dieses mehrstufige Verfahren zur Umsetzung von Alkenen mit Hydroperoxiden zu Oxiranen verwendet werden. Vorzugsweise wird bei dieser Sequenz als Hydroperoxid Wasserstoffperoxid verwendet sowie die organische Verbindung während der Reaktion in Kontakt mit einem heterogenen Katalysator gebracht.

15

Insbesondere kann obiges Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid aus Propylen und Wasserstoffperoxid verwendet werden. Die Umsetzung wird dabei vorzugsweise in Methanol als Lösungsmittel durchgeführt. Das Propylen wird zu-

20   meist in der Qualitätsstufe "chemical grade" eingesetzt und enthält ca. 4 Gew.-% Propan. Der Wasserstoffperoxid-Umsatz in Stufe (i) erreicht hierbei ca. 85 % bis 90 % und in Stufe (iii) ca. 95 %, bezogen auf die Stufe (ii). In der Summe kann über beide Stufen ein Wasserstoffperoxidumsatz von ca. 99 % bei einer Propylenoxid-Selektivität von ca. 94 - 95 % erreicht werden.

- 25   Wegen der hohen Selektivität der Reaktion wird diese Synthese auch als koppelproduktfreie Oxiransynthese bezeichnet.

- Bei diesem Verfahren wurde insbesondere die Abtrennung des Hydroperoxids optimiert, da das nicht umgesetzte Hydroperoxid aus Stufe (i) erneut in die Reaktion eingesetzt werden soll. Die Abtrennung des Hydroperoxids erfolgt vorzugs-
- 30   weise destillativ über den Sumpf einer Kolonne.

Das Oxiran kann in derselben Kolonne wie das Hydroperoxid direkt aus dem Produktgemisch abgetrennt werden. Bei dieser destillativen Zwischenabtrennung

wird das Oxiran dann über den Kolonnenkopf der Mischung entnommen. Der Begriff "Zwischenabtrennung" bezeichnet die Abtrennung des Oxirans direkt aus dem Reaktionsgemisch im Unterschied zur Reindestillation, die mit dem bereits abgetrennten Oxiran erfolgt.

5

Wird Propylen mit Wasserstoffperoxid umgesetzt, so enthält das durch Destillation zu trennende Reaktionsgemisch beispielsweise Methanol, Wasser, Propylenoxid als Oxiran, Nebenprodukte, wie z. B. Methoxypropanole, 1,2-Propylen-diglykol, Acetaldehyd, Methylformiat, unumgesetztes Propylen als organische  
10 Verbindung, Propan und Wasserstoffperoxid als Hydroperoxid.

Das nach dem Stand der Technik über den Kolonnenkopf abdestillierte Oxiran ist mit unter den Destillationsbedingungen flüchtigen Niedrigsiedern der vorstehend genannten Verbindungen verunreinigt, beispielsweise mit nicht umgesetzter organischer Verbindung. Es muss dann gewöhnlich einem weiteren Reinigungsschritt  
15 unterzogen werden, also einer Reindestillation. Dies kann etwa in einer weiteren Destillation in einer Kolonne erfolgen, die mit der als Abtrenneinrichtung verwendeten Kolonne in Reihe geschaltet ist. Diese Vorgehensweise mit einer mindestens zweifachen Destillation des Wertprodukts erfordert einen erhöhten apparativen und energetischen Aufwand.  
20

Es war Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die destillative Abtrennung der bei der Umsetzung von geeigneten organischen Verbindungen mit Hydroperoxiden entstehenden Oxirane aus dem Reaktionsgemisch zu optimieren, insbesondere im  
25 Sinne eines bezüglich des Energieverbrauchs der Destillation und der thermischen Belastung der Produkte verbesserten Verfahrens. Insbesondere sollte ein kontinuierlich zu betreibendes Verfahren zur Verfügung gestellt werden, welches erlaubt, die vorzugsweise durch mehrstufige Umsetzung erhaltenen Oxirane bei möglichst geringem apparativen und energetischen Aufwand durch Zwischenabtrennung in  
30 hoher Reinheit zu gewinnen.

Diese Aufgabe konnte gelöst werden durch ein kontinuierlich betriebenes Verfahren zur Zwischenabtrennung des bei der vorzugsweise koppelproduktfreien Oxi-

ransynthese durch Umsetzung eines Hydroperoxids mit einer organischen Verbindung entstehenden Oxirans mittels einer Trennwandkolonne.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein kontinuierlich betriebenes Verfahren zur Zwischenabtrennung des bei der Oxiransynthese durch Umsetzung eines Hydroperoxids mit einer organischen Verbindung entstehenden Oxirans, dadurch gekennzeichnet, dass das bei der Synthese entstehende Produktgemisch in einer Trennwandkolonne in eine Leicht-, Mittel- und Hochsiederfraktion aufgetrennt und das Oxiran aus der Mittelsiederfraktion an der Seitenabzugsstelle und das Hydroperoxid aus der Hochsiederfraktion mit dem Sumpf der Kolonne entnommen wird.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das Oxiran in derselben Kolonne, in der auch das Hydroperoxid destillativ abgetrennt wird, direkt aus dem Reaktionsgemisch durch destillative Zwischenabtrennung gewonnen werden. Weiterhin können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren das Oxiran und das eingesetzte Hydroperoxid unter schonenden Bedingungen und geringer thermischer Belastung voneinander getrennt werden, da in der Trennwandkolonne im Vergleich zu zwei hintereinander geschalteten Kolonnen nur kurze Verweilzeiten notwendig sind. Dies ist außerordentlich vorteilhaft, da es sich bei beiden Verbindungen um hochreaktive und thermisch labile Komponenten handelt. Im Vergleich zum beim Stand der Technik geschilderten Verfahren führt deshalb das neue erfindungsgemäße Verfahren zu einem reduzierten apparativen und energetischen Aufwand bei gleichzeitig verbesserter Produktqualität. Darüber hinaus zeichnet sich die Trennwandkolonne durch einen besonders niedrigen Energieverbrauch aus und bietet somit hinsichtlich des Energiebedarfs gegenüber einer konventionellen Kolonne Vorteile. Für die industrielle Anwendung ist dies außerordentlich vorteilhaft.

Destillationskolonnen mit Seitenabzügen und Trennwand, im Folgenden auch als Trennwandkolonnen bezeichnet, sind bereits bekannt. Sie stellen eine Weiterentwicklung von Destillationskolonnen dar, die nur über einen Seitenabzug, jedoch über keine Trennwand verfügen. Die Anwendungsmöglichkeit des zuletzt genannten Kolonnentyps ist aber eingeschränkt, weil die an den Seitenabzugsstellen entnommenen Produkte nie völlig rein sind. Bei Seitenabnahmen im Verstärkungsteil

der Kolonne, die üblicherweise in flüssiger Form erfolgen, enthält das Seitenprodukt noch Anteile an leichtsiedenden Komponenten, die über Kopf abgetrennt werden sollen. Bei Seitenabnahmen im Abtriebsteil der Kolonne, die meist dampfförmig erfolgen, weist das Seitenprodukt noch Hochsiederanteile auf. Die  
5 Verwendung von konventionellen Seitenabzugskolonnen ist daher auf Fälle begrenzt, in denen verunreinigte Seitenprodukte zulässig sind.

Beim Einbau einer Trennwand in eine solche Kolonne kann jedoch die Trennwirkung verbessert werden. Bei dieser Bauart ist es möglich, Seitenprodukte in reiner  
10 Form zu entnehmen. Im mittleren Bereich oberhalb und unterhalb der Zulaufstelle und der Seitenentnahmestelle ist eine Trennwand angebracht, wobei diese fest verschweißt oder auch nur gesteckt werden kann. Sie dichtet den Entnahmeteil gegenüber dem Zulaufteil ab und unterbindet in diesem Kolonnenteil eine Quervermischung von Flüssigkeits- und Brüdenströmen über den gesamten Kolonnen-  
15 querschnitt. Hierdurch verringert sich bei der Auftrennung von Vielstoffgemischen, deren Komponenten ähnliche Siedepunkte besitzen, die Zahl der insgesamt benötigten Destillationskolonnen.

Dieser Kolonnentyp wurde beispielsweise zur Trennung einer Komponentenvorlage aus Methan, Ethan, Propan und Butan verwendet (US 2,471,134), zur Trennung eines Gemisches von Benzol, Toluol und Xylol (US 4,230,533) sowie zur  
20 Trennung eines Gemisches aus n-Hexan, n-Heptan und n-Octan (EP 0 122 367).

Auch zur Trennung azeotrop siedender Mischungen können Trennwandkolonnen  
25 erfolgreich eingesetzt werden (EP 0 133 510).

Schließlich sind auch Trennwandkolonnen, in denen chemische Reaktionen unter gleichzeitiger Destillation der Produkte durchgeführt werden können, bekannt. Als Beispiele werden Veresterungen, Umesterungen, Verseifungen sowie Acetali-  
30 sierungen genannt (EP 0 126 288).

In Figur 1 ist schematisch die Zwischenabtrennung des bei der Oxiransynthese entstehenden Oxirans vom überschüssig eingesetzten Hydroperoxid in einer

Trennwandkolonne dargestellt. Dabei wird das aus der Oxiransynthese stammende Reaktionsgemisch über den Zulauf Z in die Kolonne eingebracht. In der Kolonne wird besagtes Reaktionsgemisch aufgetrennt in eine Leichtsiederfraktion L, die im Wesentlichen nicht umgesetzte organische Verbindung enthält, in die Mittelsiederfraktion, die das Oxiran enthält, und in eine Hochsiederfraktion S, die im Wesentlichen nichtumgesetztes Hydroperoxid mit Lösungsmittel und Wasser enthält. Das Oxiran wird am Seitenabzug für Mittelsieder M entnommen.

Aus der Leichtsiederfraktion, die über den Kopf der Kolonne abdestilliert, kann die eingesetzte organische Verbindung isoliert und erneut mit Hydroperoxid in den dazu vorgesehenen Vorrichtungen umgesetzt werden.

Die Mittelsiederfraktion mit dem Oxiran als Wertstoff wird an der Seitenabzugsstelle in flüssiger oder dampfförmiger Form entnommen. Zur Entnahme an der Seitenentnahmestelle eignen sich sowohl innenliegende als auch außerhalb der Kolonne angeordnete Auffangräume, in denen die Flüssigkeit oder kondensierende Dampf gesammelt werden kann.

Die Hochsiederfraktion, die typischerweise das Hydroperoxid zusammen mit dem verwendeten Lösungsmittel und Wasser enthält, und über den Sumpf der Kolonne abgezogen wird, kann erneut mit der organischen Verbindung in den dazu vorgesehenen Vorrichtungen umgesetzt werden.

Vorzugsweise werden zur Oxiransynthese das in der WO 00/07965 beschriebene Verfahren sowie die Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens verwendet. Die Vorrichtung besteht aus einem isothermen Festbettreaktor, einer Abtrennvorrichtung und einem adiabatischen Festbettreaktor.

Bei Verwendung der Trennwandkolonne des erfindungsgemäßen Verfahrens als Abtrennvorrichtung ist somit eine Anlage möglich, mit der sowohl das Oxiran kontinuierlich hergestellt, unter kontinuierlicher Zwischenabtrennung isoliert und nicht umgesetzte Edukte in die Oxiransynthese zurückgeführt werden können. Dabei werden in einer ersten Stufe die organische Verbindung mit dem Hydroperoxid im isothermen Reaktor umgesetzt, das Reaktionsgemisch in die Trenn-

wandkolonne überführt, wobei über den Seitenabzug aus der Mittelsiederfraktion das Oxiran und aus der Hochsiederfraktion das Hydroperoxid gewonnen werden. Letztere Verbindung wird dann in einer zweiten Stufe erneut mit der organischen Verbindung im adiabatischen Reaktor umgesetzt.

5

Wird beispielsweise Propylen als organische Verbindung umgesetzt, so kann dieses auch als über den Kopf der Kolonne wiedergewonnenes Edukt eingesetzt werden.

10 Demzufolge ist das erfindungsgemäße Verfahren zur vorzugsweise kontinuierlichen Zwischenabtrennung eines Oxirans aus einem Produktgemisch geeignet, das hergestellt wird durch ein Verfahren umfassend wenigstens die Schritte (i) bis (iii):

- 15 (i) Umsetzung des Hydroperoxids mit der organischen Verbindung unter Erhalt eines Produktgemisches, umfassend die umgesetzte organische Verbindung und nicht umgesetztes Hydroperoxid,
- (ii) Abtrennung des nicht umgesetzten Hydroperoxids aus der aus Stufe (i) resultierenden Mischung,
- 20 (iii) Umsetzung des abgetrennten Hydroperoxids aus Stufe (ii) mit der organischen Verbindung.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens können übliche Trennwandkolonnen mit einem oder mehreren Seitenabzügen, wie sie etwa beim Stand der Technik genannt sind, verwendet werden.

25

Eine solche Trennwandkolonne besitzt beispielsweise vorzugsweise 10 bis 70, besonders bevorzugt 15 bis 50, insbesondere bevorzugt 20 bis 40 theoretische Trennstufen. Mit dieser Ausführung kann das erfindungsgemäße Verfahren besonders günstig durchgeführt werden.

30

Dabei weist der obere gemeinsame Teilbereich 1 des Zulauf- und Entnahmeteils der Trennwandkolonne vorzugsweise 5 bis 50 %, besonders bevorzugt 15 bis 30 %, der Verstärkungsteil 2 des Zulaufteils vorzugsweise 5 bis 50 %, besonders



bevorzugt 15 bis 30 %, der Abtriebsteil 4 des Zulaufteils vorzugsweise 5 bis 50 %, besonders bevorzugt 15 bis 30 %, der Abtriebsteil 3 des Entnahmeteils vorzugsweise 5 bis 50 %, besonders bevorzugt 15 bis 30 %, der Verstärkungsteil 5 des Entnahmeteils vorzugsweise 5 bis 50 %, besonders bevorzugt 15 bis 30 %, und der gemeinsame untere Teilbereich 6 des Zulauf- und Entnahmeteils vorzugsweise 5 bis 50 %, besonders bevorzugt 15 bis 30 %, der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Kolonne auf.

Vorzugsweise beträgt die Summe der Zahl der theoretischen Trennstufen der Teilbereiche 2 und 4 im Zulaufteil 80 bis 110 %, besonders bevorzugt 90 bis 100 %, der Summe der Zahl der Trennstufen der Teilbereiche 3 und 5 im Entnahmeteil.

Gleichfalls günstig ist es, die Zulaufstelle und die Seitenabzugsstelle hinsichtlich der Lage der theoretischen Trennstufen auf unterschiedlicher Höhe in der Kolonne anzuordnen. Vorzugsweise ist die Zulaufstelle um 1 bis 8, besonders bevorzugt um 3 bis 5, theoretische Trennstufen höher oder niedriger angeordnet als die Seitenabzugsstelle.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Trennwandkolonne kann vorzugsweise sowohl als Packungskolonne mit Füllkörpern oder geordneten Packungen als auch als Bodenkolonne ausgeführt werden. Beispielsweise können als geordnete Packungen Blech- oder Gewebepackungen mit einer spezifischen Oberfläche von  $100 \text{ bis } 1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , bevorzugt etwa  $250 \text{ bis } 750 \text{ m}^2/\text{m}^3$  eingesetzt werden. Solche Packungen bieten eine hohe Trennleistung bei gleichzeitig niederem Druckverlust pro Trennstufe.

Vorzugsweise wird bei vorstehend genannter Ausführung der Kolonne der durch die Trennwand 7 unterteilte Teilbereich der Kolonne, bestehend aus dem Verstärkungsteil 2 des Zulaufteils, dem Abtriebsteil 3 des Entnahmeteils, dem Abtriebsteil 4 des Zulaufteils und dem Verstärkungsteil 5 oder Teilen davon, mit geordneten Packungen oder Füllkörpern bestückt, und die Trennwand in diesen Teilbereichen wärmeisolierend ausgeführt.

Das in der Oxiransynthese erhaltene Gemisch, das aus Leichtsieder L, Mittelsieder und Hochsieder S besteht, wird nun über den Zulauf Z kontinuierlich in die Kolonne eingebracht. Dieser Zulaufstrom ist im allgemeinen flüssig. Es kann jedoch von Vorteil sein, den Zulaufstrom einer Vorverdampfung zu unterziehen, und anschließend zweiphasig, d. h. gasförmig und flüssig oder in Form eines gasförmigen und eines flüssigen Stromes der Kolonne zuzuführen. Diese Vorverdampfung bietet sich besonders dann an, wenn der Zulaufstrom größere Mengen an Leichtsiedern L enthält. Durch die Vorverdampfung kann der Abtriebsteil der Kolonne wesentlich entlastet werden.

10

Zweckmäßigerweise wird der Zulaufstrom mittels einer Pumpe oder über eine statische Zulaufhöhe von mindestens 1 m mengengeregelt in den Zulaufteil aufgegeben. Vorzugsweise erfolgt diese Zugabe über eine Kaskadenregelung in Verbindung mit der Flüssigkeitsstandregelung des Auffangraumes des Zulaufteils.

15

Dabei wird die Regelung so eingestellt, dass die auf das Verstärkungsteil 2 aufgegebene Flüssigkeitsmenge nicht unter 30 % des Normalwertes sinken kann. Es hat sich gezeigt, dass eine derartige Vorgehensweise zur Kompensation von störenden Schwankungen bezüglich der Zulaufmenge oder der Zulaufkonzentration wichtig ist.

20

Ähnlich wichtig ist, dass die Aufteilung der aus dem Abtriebsteil 3 des Entnahmeteils der Kolonne ablaufenden Flüssigkeit auf den Seitenabzug und auf den Verstärkungsteil 5 des Entnahmeteils durch eine Regelung so eingestellt wird, dass die auf den Teilbereich 5 aufgegebene Flüssigkeitsmenge nicht unter 30 % des

25

Normalwertes sinken kann.

Die Einhaltung dieser Voraussetzungen muss durch entsprechende Regelvorschriften sichergestellt werden.

30

Regelungsmechanismen zum Betreiben von Trennwandkolonnen wurden beispielsweise beschrieben in Chem. Eng. Technol. 10 (1987) 92-98, Chem.-Ing.-Technol. 61 (1989) Nr. 1, 16-25, Gas Separation and Purification 4 (1990) 109-114, Process Engineering 2 (1993) 33-34, Trans IChemE 72 (1994) Part A 639-

644, Chemical Engineering 7 (1997) 72-76. Die bei diesem Stand der Technik angegebenen Regelungsmechanismen können auch für das erfindungsgemäße Verfahren angewendet bzw. auf dieses übertragen werden.

- 5 Für die kontinuierlich betriebene Zwischenabtrennung des Oxirans vom überschüssig eingesetzten Hydroperoxid hat sich nachfolgend beschriebenes Regelungsprinzip als besonders günstig erwiesen. Es ist in der Lage, Lastschwankungen gut zu verkraften. Vorzugsweise erfolgt somit die Destillatentnahme temperaturgeregelt.

10

Im oberen Kolonnenteil 1 ist eine Temperaturregelung vorgesehen, die als Stellgröße die Ablaufmenge, das Rücklaufverhältnis oder bevorzugt die Rücklaufmenge nutzt. Dabei befindet sich die Messstelle für die Temperaturregelung vorzugsweise um 3 bis 8, besonders bevorzugt um 4 bis 6, theoretische Trennstufen unterhalb des oberen Endes der Kolonne.

15

Durch eine geeignete Temperatureinstellung wird dann die aus dem Kolonnenteil 1 ablaufende Flüssigkeit am oberen Ende der Trennwand so aufgeteilt, dass das Verhältnis des Flüssigkeitsstroms zum Zulaufteil zu dem zum Entnahmeteil vorzugsweise 0,1 bis 1,0, besonders bevorzugt 0,3 bis 0,6, beträgt.

20

Vorzugsweise wird bei dieser Methode die ablaufende Flüssigkeit in einem in oder außerhalb der Kolonne angeordneten Auffangraum gesammelt, woraus sie dann kontinuierlich in die Kolonne eingespeist wird. Dieser Auffangraum kann somit die Aufgabe einer Pumpenvorlage übernehmen oder für eine ausreichend hohe statische Flüssigkeitshöhe sorgen, die eine durch Stellorgane, beispielsweise Ventile, geregelte Flüssigkeitsweiterleitung ermöglicht. Bei der Verwendung von gepackten Kolonnen wird die Flüssigkeit zunächst in Sammler gefasst und von dort aus in einen innenliegenden oder außenliegenden Auffangraum geleitet.

25

30

Der Brüdenstrom am unteren Ende der Trennwand wird durch die Wahl und/oder Dimensionierung der Trenneinbauten und/oder den Einbau druckmindernder Vorrichtungen, beispielsweise von Blenden, so eingestellt, dass das Verhältnis des

Brüdenstroms im Zulaufteil zu dem des Entnahmeteils vorzugsweise 0,8 bis 1,2, bevorzugt 0,9 bis 1,1, beträgt.

5 Beim vorstehend genannten Regelprinzip ist des weiteren eine Temperaturregelung im unteren gemeinsamen Kolonnenteil 6 vorgesehen, die als Stellgröße die Sumpfantnahmemenge nutzt. Somit kann die Entnahme des Sumpfprodukts temperaturgeregelt erfolgen. Dabei ist die Messstelle für die Temperaturregelung vorzugsweise um 3 bis 6, besonders bevorzugt 4 bis 6, theoretische Trennstufen oberhalb des unteren Endes der Kolonne angeordnet.

10

Zusätzlich kann die genannte Standregelung am Kolonnenteil 6 mit dem Kolonnensumpf als Stellgröße für die Seitenentnahmemenge genutzt werden. Hierzu wird als Regelgröße der Flüssigkeitsstand im Verdampfer verwendet.

15 Als Stellgröße der Heizleistung kann auch der Differenzdruck über die Kolonne genutzt werden. Günstigerweise wird die Destillation bei einem Kopfdruck zwischen 0,5 und 5 bar, bevorzugt zwischen 0,7 und 2 bar, durchgeführt. Dementsprechend wird zur Einhaltung dieses Druckbereiches die Heizleistung des Verdampfers am Kolonnenboden gewählt.

20

Die daraus resultierende Destillationstemperatur beträgt vorzugsweise 10 bis 60°C, besonders bevorzugt 25 bis 45°C. Sie wird an der Seitenabzugsstelle gemessen.

25 Demzufolge ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass der Kopfdruck in der Trennwandkolonne 0,5 bis 5 bar beträgt.

Weiterhin ist das erfindungsgemäße Verfahren auch dadurch gekennzeichnet, dass die Destillationstemperatur am Seitenabzug 10 bis 60°C beträgt.

30

Um die Trennwandkolonne störungsfrei betreiben zu können, werden die genannten Regelmechanismen zumeist in Kombination angewendet.

Bei der Trennung von Mehrstoffgemischen in eine Leichtsieder-, Mittelsieder- und Hochsiederfraktion existieren üblicherweise Spezifikationen über den maximal zulässigen Anteil an Leichtsiedern und Hochsiedern in der Mittelfraktion. Hierbei werden entweder einzelne für das Trennproblem kritische Komponenten, 5 sogenannte Schlüsselkomponenten, oder die Summe von mehreren Schlüsselkomponenten spezifiziert.

Die Einhaltung der Spezifikation für die Hochsieder in der Mittelsiederfraktion wird vorzugsweise über das Aufteilungsverhältnis der Flüssigkeitsmenge am oberen 10 Ende der Trennwand geregelt. Dabei wird das Aufteilungsverhältnis so eingestellt, dass die Konzentration an Schlüsselkomponenten für die Hochsiederfraktion in der Flüssigkeit am oberen Ende der Trennwand 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, des Wertes ausmacht, der im Seitenabzug erzielt werden soll. Die Flüssigkeitsaufteilung kann dann so eingestellt werden, dass bei höheren 15 Gehalten an Schlüsselkomponenten der Hochsiederfraktion mehr und bei niedrigeren Gehalten an Schlüsselkomponenten weniger Flüssigkeit auf den Zulaufteil geleitet wird.

Entsprechend wird die Spezifikation für die Leichtsieder in der Mittelsiederfraktion 20 durch die Heizleistung geregelt. Hierbei wird die Heizleistung im Verdampfer so eingestellt, dass die Konzentration an Schlüsselkomponenten für die Leichtsiederfraktion in der Flüssigkeit am unteren Ende der Trennwand 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, des Wertes ausmacht, der im Seitenabzugsprodukt erzielt werden soll. Somit wird die Heizleistung dahingehend eingestellt, dass bei 25 höherem Gehalt an Schlüsselkomponenten der Leichtsiederfraktion die Heizleistung erhöht und bei niedrigerem Gehalt an Schlüsselkomponenten der Leichtsiederfraktion die Heizleistung verringert wird.

Die Konzentration von Leicht- und Hochsiedern in der Mittelsiederfraktion kann 30 nach üblichen Analysemethoden ermittelt werden. Beispielsweise kann zur Detektion Infrarot-Spektroskopie verwendet werden, wobei die im Reaktionsgemisch vorliegenden Verbindungen an Hand ihrer charakteristischen Absorptionen identifiziert werden. Diese Messungen können inline direkt in der Kolonne vorgenom-

men werden. Bevorzugt werden jedoch gaschromatographische Methoden verwendet. Hierbei ist dann vorgesehen, dass das obere und untere Ende der Trennwand Probeentnahmemöglichkeiten aufweisen. Somit können aus der Kolonne kontinuierlich oder in zeitlichen Abständen flüssige oder gasförmige Proben entnommen und hinsichtlich ihrer Zusammensetzung untersucht werden. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung kann dann auf die entsprechenden Regelmechanismen zurückgegriffen werden.

Es ist ein Ziel des erfindungsgemäßen Verfahrens, Oxiran mit einer Reinheit von vorzugsweise mindestens 95% zur Verfügung zu stellen, besonders bevorzugt jedoch mindestens 97%, wobei die Gesamtsumme aus Oxiran und den im Oxiran vorhandenen Komponenten 100 Gew.-% beträgt.

In einer speziellen Ausführung der Trennwandkolonne ist es auch möglich, Zulaufteil und Entnahmeteil, die durch die Trennwand voneinander separiert sind, nicht in einer Kolonne zu vereinen, sondern räumlich voneinander zu trennen. Somit kann in dieser speziellen Ausführung die Trennwandkolonne auch aus mindestens zwei voneinander räumlich getrennten Kolonnen bestehen, die dann aber miteinander thermisch gekoppelt sein müssen. Solche thermisch miteinander gekoppelten Kolonnen tauschen miteinander Dampf und Flüssigkeit aus, wobei die Energiezufuhr aber nur über eine Kolonne erfolgt. Diese spezielle Ausführung bietet den Vorteil, dass die thermisch miteinander gekoppelten Kolonnen auch unter verschiedenen Drücken betrieben werden können, wobei eine noch bessere Einstellung des zur Destillation erforderlichen Temperaturniveaus möglich sein kann als bei der herkömmlichen Trennwandkolonne.

25

Beispiele für Trennwandkolonnen in der speziellen Ausführung der thermisch gekoppelten Kolonnen sind schematisch in Figur 2 und 3 dargestellt.

Figur 2 zeigt dabei eine Variante, in der die Energiezufuhr über den Verdampfer V der Kolonne erfolgt, die der Kolonne, über die das Produktgemisch über den Zulauf Z eingespeist wird, nachgeschaltet ist. Dabei wird das Produktgemisch in der ersten Kolonne zunächst in eine Leicht- und Hochsiederfraktion, die auch Mittelsieder enthalten, aufgetrennt. Die resultierenden Fraktionen werden anschlie-

Bend in die zweite Kolonne überführt, wobei die die Mittelsieder enthaltende Leichtsiederfraktion am oberen Ende und die die Mittelsieder enthaltende Hochsiederfraktion am unteren Ende der zweiten Kolonne eingespeist werden. Die Leichtsieder L werden über den Kopf der Kolonne abdestilliert und über den  
5 Kondensator K isoliert. Die Hochsieder S werden über den Sumpf der Kolonne erhalten. Aus dem Seitenabzug für Mittelsieder M kann das gereinigte Propylenoxid entnommen werden. Über d und f können beide Kolonnen Dampf und Flüssigkeit austauschen.

10 Figur 3 zeigt eine weitere Variante thermisch gekoppelter Kolonnen. In dieser Ausführungsform erfolgt die Energiezufuhr über den Verdampfer V der Kolonne, in die auch das Reaktionsgemisch über den Zulauf Z eingespeist wird. Über den Kopf dieser Kolonne werden die Leichtsieder L abdestilliert und mit Hilfe des Kondensators K kondensiert. Mit dem Sumpf werden die Hochsieder S erhalten.  
15 Mit Mittelsieder angereicherte Leichtsieder L werden nun in den oberen Teil der nachgeschalteten Kolonne überführt, mit Mittelsieder angereicherte Hochsieder S in den unteren Teil der nachgeschalteten Kolonne. Aus dem Seitenabzug für Mittelsieder M kann das gereinigte Propylenoxid entnommen werden. Über d und f können beide Kolonnen Dampf und Flüssigkeit austauschen.

20 Auch die Kolonnen nach Fig. 2 und 3 können als Packungskolonnen mit Füllkörpern oder geordneten Packungen oder als Bodenkolonnen ausgeführt werden. Beispielsweise können als geordnete Packungen Blech- oder Gewebepackungen mit einer spezifischen Oberfläche von 100 bis 1000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, bevorzugt etwa 250 bis  
25 750 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> eingesetzt werden. Solche Packungen bieten eine hohe Trennleistung bei gleichzeitig niedrigem Druckverlust pro Trennstufe.

Betrifft das erfindungsgemäße Verfahren die Zwischenabtrennung von Propylenoxid, so soll dieses in einer Reinheit von vorzugsweise mindestens 95 Gew.-%  
30 erhalten werden. Im Produkt soll dann die Konzentration der Schlüsselkomponenten in den Leichtsiedern (z. B. Acetaldehyd, Methylformiat) und der Schlüsselkomponenten in den Hochsiedern (z. B. Methanol, Wasser, Propylenglykol) vorzugsweise unter 5 Gew.-% liegen, wobei die Summe aus Oxiran und Schlüssel-

komponenten 100 Gew.-% ergibt. Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein wie oben beschriebenes Verfahren das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Summe der Schlüsselkomponenten im gereinigten Oxiran kleiner als 5 Gew.-% ist, wobei die Gesamtsumme aus Oxiran und den im Oxiran enthaltenen Komponenten 100 Gew.-% ergibt.

Für das erfindungsgemäße Verfahren zur kontinuierlich betriebenen Zwischenabtrennung des bei der koppelproduktfreien Oxiransynthese entstehenden Oxirans in einer Trennwandkolonne können für die Oxiransynthese die aus dem Stand der Technik bekannten Edukte verwendet werden.

Bevorzugt werden organische Verbindungen umgesetzt, die mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisen. Als Beispiele für solche organischen Verbindungen mit mindestens einer C-C-Doppelbindung seien folgende Alkene genannt:

- 15 Ethen, Propylen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, Butadien, Pentene, Piperylen, Hexene, Hexadiene, Heptene, Octene, Diisobuten, Trimethylpenten, Nonene, Dodecen, Tridecen, Tetra- bis Eicosene, Tri- und Tetrapropen, Polybutadiene, Polyisobutene, Isoprene, Terpene, Geraniol, Linalool, Linalylacetat, Methylencyclopropan, Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen, Cyclohepten, Vinylcyclohexan, Vinyloxiran,
- 20 Vinylcyclohexen, Styrol, Cycloocten, Cyclooctadien, Vinylnorbornen, Inden, Tetrahydroinden, Methylstyrol, Dicyclopentadien, Divinylbenzol, Cyclododecen, Cyclododecatrien, Stilben, Diphenylbutadien, Vitamin A, Betacarotin, Vinylidenfluorid, Allylhalogenide, Crotylchlorid, Methallylchlorid, Dichlorbuten, Allylalkohol, Methallylalkohol, Butenole, Butendiole, Cyclopentendiole, Pentenole,
- 25 Octadienole, Tridecenole, ungesättigte Steroide, Ethoxyethen, Isoeugenol, Anethol, ungesättigte Carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Vinylessigsäure, ungesättigte Fettsäuren, wie z.B. Ölsäure, Linolsäure, Palmitinsäure, natürlich vorkommende Fette und Öle.
- 30 Bevorzugt werden Alkene verwendet, die 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten. Besonders bevorzugt werden Ethen, Propylen und Buten umgesetzt. Insbesondere bevorzugt wird Propylen umgesetzt.



Als Hydroperoxid können die bekannten Hydroperoxide, die für die Umsetzung der organischen Verbindung geeignet sind, eingesetzt werden. Beispiele für solche Hydroperoxide sind etwa tert-Butylhydroperoxid oder Ethylbenzolhydroperoxid. Bevorzugt wird als Hydroperoxid für die Oxiransynthese Wasserstoffperoxid eingesetzt, wobei auch eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung verwendet werden kann.

Zur Herstellung von Wasserstoffperoxid kann dabei beispielsweise auf das Anthrachinonverfahren zurückgegriffen werden, nach dem praktisch die gesamte Menge des weltweit produzierten Wasserstoffperoxids hergestellt wird. Dieses Verfahren beruht auf der katalytischen Hydrierung einer Anthrachinon-Verbindung zur entsprechenden Anthrahydrochinon-Verbindung, nachfolgender Umsetzung derselben mit Sauerstoff unter Bildung von Wasserstoffperoxid und anschließender Abtrennung des gebildeten Wasserstoffperoxids durch Extraktion. Der Katalysezyklus wird durch erneute Hydrierung der rückgebildeten Anthrachinon-Verbindung geschlossen.

Einen Überblick über das Anthrachinonverfahren gibt „Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry“, 5. Auflage, Band 13, Seiten 447 bis 456.

Ebenso ist es denkbar, zur Wasserstoffperoxidgewinnung Schwefelsäure durch anodische Oxidation unter gleichzeitiger kathodischer Wasserstoffentwicklung in Peroxodischwefelsäure zu überführen. Die Hydrolyse der Peroxodischwefelsäure führt dann auf dem Weg über Peroxoschwefelsäure zu Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure, die damit zurückgewonnen wird.

Möglich ist selbstverständlich auch die Darstellung von Wasserstoffperoxid aus den Elementen.

In den einzelnen Reaktoren ist eine Reaktionsführung dergestalt denkbar, dass bei entsprechender Wahl der organischen Verbindung die Umsetzung derselben mit dem Hydroperoxid bei den gegebenen Druck- und Temperaturverhältnissen ohne Zusatz von Katalysatoren erfolgt.

Bevorzugt wird jedoch eine Verfahrensweise, bei der zur größeren Effizienz der Umsetzung ein oder mehrere geeignete Katalysatoren zugesetzt werden, wobei wiederum heterogene Katalysatoren bevorzugt eingesetzt werden.

- 5 Es sind alle heterogenen Katalysatoren denkbar, die für die jeweilige Umsetzung geeignet sind. Bevorzugt werden dabei Katalysatoren verwendet, die ein poröses oxidisches Material, wie z. B. einen Zeolith, umfassen. Vorzugsweise werden Katalysatoren eingesetzt, die als poröses oxidisches Material einen Titan-, Germanium-, Tellur-, Vanadium-, Chrom-, Niob- oder Zirkonium-haltigen Zeolith  
10 umfassen.

Dabei sind im einzelnen Titan-, Germanium-, Tellur-, Vanadium-, Chrom-, Niob-, Zirkonium-haltige Zeolithe mit Pentasil-Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit röntgenografischer Zuordnung zur ABW-, ACO-, AEI-, AEL-, AEN-, AET-,  
15 AFG-, AFI-, AFN-, AFO-, AFR-, AFS-, AFT-, AFX-, AFY-, AHT-, ANA-, APC-, APD-, AST-, ATN-, ATO-, ATS-, ATT-, ATV-, AWO-, AWW-, BEA-, BIK-, BOG-, BPH-, BRE-, CAN-, CAS-, CFI-, CGF-, CGS-, CHA-, CHI-, CLO-, CON-, CZP-, DAC-, DDR-, DFO-, DFT-, DOH-, DON-, EAB-, EDI-, EMT-, EPI-, ERI-, ESV-, EUO-, FAU-, FER-, GIS-, GME-, GOO-, HEU-, IFR-, ISV-,  
20 ITE-, JBW-, KFI-, LAU-, LEV-, LIO-, LOS-, LOV-, LTA-, LTL-, LTN-, MAZ-, MEL-, MEP-, MER-, MFI-, MFS-, MON-, MOR-, MSO-, MTF-, MTN-, MTT-, MTW-, MWW-, NAT-, NES-, NON-, OFF-, OSI-, PAR-, PAU-, PHI-, RHO-, RON-, RSN-, RTE-, RTH-, RUT-, SAO-, SAT-, SBE-, SBS-, SBT-, SFF-, SGT-, SOD-, STF-, STI-, STT-, TER-, THO-, TON-, TSC-, VET-, VFI-, VNI-,  
25 VSV-, WIE-, WEN-, YUG-, ZON-Struktur sowie zu Mischstrukturen aus zwei oder mehr der vorgenannten Strukturen zu nennen. Denkbar sind für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren weiterhin titanhaltige Zeolithe mit der Struktur des ITQ-4, SSZ-24, TTM-1, UTD-1, CIT-1 oder CIT-5. Als weitere titanhaltige Zeolithe sind solche mit der Struktur des ZSM-48 oder ZSM-12 zu nennen.

30

Als besonders bevorzugt sind Ti-Zeolithe mit MFI-, MEL- oder MFI/MEL-Mischstruktur anzusehen. Ganz besonders bevorzugt sind im Einzelnen die Titan-enthaltenden Zeolith-Katalysatoren, die im allgemeinen als „TS-1“, „TS-2“, „TS-3“

bezeichnet werden, sowie Ti-Zeolithe mit einer zu  $\beta$ -Zeolith isomorphen Gerüststruktur.

Insbesondere ist es günstig, einen heterogenen Katalysator, der das titanhaltige Silikat TS-1 umfasst, zu verwenden.

Dabei ist es auch möglich, als Katalysator das poröse oxidische Material an sich zu verwenden. Selbstverständlich ist es jedoch auch möglich, als Katalysator einen Formkörper einzusetzen, der das poröse oxidische Material umfasst. Dabei können zur Herstellung des Formkörpers, ausgehend von dem porösen oxidischen Material, alle Verfahren gemäß dem Stand der Technik eingesetzt werden.

Vor, während oder nach dem einen oder mehreren Formgebungsschritten in diesen Verfahren können auf das Katalysatormaterial Edelmetalle in Form geeigneter Edelmetallkomponenten, beispielsweise in Form von wasserlöslichen Salzen aufgebracht werden. Vorzugsweise wird dieses Verfahren angewendet, um Oxidationskatalysatoren auf der Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaten mit Zeolithstruktur herzustellen, wobei Katalysatoren erhältlich sind, die einen Gehalt von 0,01 bis 30 Gew.-% an einem oder mehreren Edelmetallen aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin, Rhenium, Gold und Silber aufweisen. Derartige Katalysatoren sind beispielsweise in der DE-A 196 23 609.6 beschrieben.

Die Formkörper können auch konfektioniert werden. Sämtliche Verfahren zur Zerkleinerung sind dabei denkbar, beispielsweise durch Splittung oder Brechen der Formkörper, ebenso wie weitere chemische Behandlungen, wie beispielsweise vorstehend beschrieben.

Bei Verwendung eines Formkörpers oder auch mehr davon als Katalysator kann dieser im erfindungsgemäßen Verfahren nach erfolgter Deaktivierung durch ein Verfahren regeneriert werden, bei dem die Regenerierung durch gezieltes Abbrennen der für die Deaktivierung verantwortlichen Beläge erfolgt. Dabei wird bevorzugt in einer Inertgasatmosphäre gearbeitet, die genau definierte Mengen an Sauerstoff-liefernden Substanzen enthält. Dieses Regenerierungsverfahren ist in der DE-A 197 23 949.8

beschrieben. Ferner können die dort bezüglich des Standes der Technik angegebenen Regenerierungsverfahren eingesetzt werden.

Als Lösungsmittel können vorzugsweise alle Lösungsmittel verwendet werden, die die in die Oxiransynthese eingesetzten Edukte ganz oder wenigstens teilweise lösen. Beispiele für Lösungsmittel sind aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Ester, Ether, Amide, Sulfoxide und Ketone sowie Alkohole. Die Lösungsmittel können dabei auch in Form von Mischungen eingesetzt werden. Bevorzugt werden Alkohole eingesetzt. Dabei ist der Einsatz von Methanol als Lösungsmittel besonders bevorzugt.

Als Reaktoren für die Oxiran-Synthese können selbstverständlich alle denkbaren, für die jeweiligen Reaktionen am besten geeigneten Reaktoren eingesetzt werden. Dabei ist für die Oxiran-Synthese ein Reaktor nicht auf einen einzelnen Behälter beschränkt. Vielmehr ist es auch möglich, beispielsweise eine Rührkesselkaskade einzusetzen.

Bevorzugt werden für die Oxiran-Synthese als Reaktoren Festbettreaktoren verwendet. Weiter bevorzugt werden als Festbettreaktoren Festbettrohrreaktoren eingesetzt.

Insbesondere wird für vorstehend beschriebene und bevorzugt verwendete Oxiransynthese als Reaktor für die Stufe (i) ein isothermer Festbettreaktor und für die Stufe (iii) ein adiabatischer Festbettreaktor verwendet.

Somit werden die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Oxirane bevorzugt in einem isothermen Festbettreaktor und einem adiabatischen Festbettreaktor hergestellt, wobei die Zwischenabtrennung in einer Trennwandkolonne erfolgt.

Es ist möglich, auch mehrere organische Verbindungen mit dem Hydroperoxid umzusetzen. Ebenso ist es denkbar, zur Umsetzung mehrere Hydroperoxide zu verwenden. Werden beispielsweise zwei organische Verbindungen und/oder mehrere Hydroperoxide miteinander in den jeweiligen Stufen umgesetzt, so können in den Mischungen verschiedenartige Produkte, die aus den Umsetzungen resultieren, vorliegen. Jedoch können auch solche Mischungen aus zwei verschiedenen Oxiranen

mit gutem Erfolg nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durch destillative Zwischenabtrennung unter Verwendung einer Trennwandkolonne mit zwei Seitenabzügen getrennt werden, sofern die Siedepunkte nicht zu nahe beieinander liegen.

- 5 Eine Trennwandkolonne mit zwei Seitenabzügen ist in Figur 4 skizziert. Dabei werden aus den übereinander liegenden Seitenabzügen das niedriger siedende Oxiran an der oberen Seitenabzugsstelle M1 und das höher siedende Oxiran an der unteren Seitenabzugsstelle M2 entnommen. Bei dieser Anordnung weist der Bereich der thermischen Kopplung 8 vorzugsweise fünf bis fünfzig, mehr bevorzugt fünfzehn bis  
10 dreißig Prozent der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Kolonne auf.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist auch eine Vorrichtung zur Durchführung eines kontinuierlich betriebenen Verfahrens zur Zwischenabtrennung des bei der Oxiransynthese durch Umsetzung eines Hydroperoxids mit einer organischen  
15 Verbindung entstehenden Oxirans.

Eine bevorzugte Ausführung einer Vorrichtung zur Durchführung eines kontinuierlich betriebenen Verfahrens zur Zwischenabtrennung des bei der Oxiransynthese durch Umsetzung eines Hydroperoxids mit einer organischen Verbindung entstehenden Oxirans ist dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung zur Herstellung des Oxirans wenigstens einen isothermen und einen adiabatischen Reaktor für die Durchführung der Stufen (i) und (iii) sowie eine Abtrennapparatur für die Stufe (ii) umfasst, wobei die Abtrennvorrichtung aus einer Trennwandkolonne mit einem oder zwei Seitenabzügen oder mindestens zwei miteinander thermisch gekoppelten Kolonnen besteht.  
20  
25

## Bezugszeichenliste für Figuren 1, 2, 3 und 4:

- 1 gemeinsamer Teilbereich des Zulauf- und Entnahmeteils der Trennwandko-  
lonne
- 5 2 Verstärkungsteil des Zulaufteils  
3 Abtriebsteil des Entnahmeteils  
4 Abtriebsteil des Zulaufteils  
5 Verstärkungsteil des Entnahmeteils  
6 gemeinsamer Teilbereich des Zulauf- und Entnahmeteils  
10 7 Trennwand
- Z Zulauf  
L Leichtsieder  
M Seitenabzug für Mittelsieder  
15 M1 Seitenabzugsstelle für niedriger siedendes Oxiran  
M2 Seitenabzugsstelle für höher siedendes Oxiran  
S Hochsieder  
K Kondensator  
V Verdampfer  
20
- d Dampf  
f Flüssigkeit

25 Waagrechte und diagonale oder diagonal angedeutete Linien in den Kolonnen  
symbolisieren Packungen mit Füllkörpern oder geordnete Packungen, die in der  
Kolonne vorhanden sein können.

---

### Patentansprüche

---

5

1. Kontinuierlich betriebenes Verfahren zur Zwischenabtrennung des bei der Oxiransynthese durch Umsetzung eines Hydroperoxids mit einer organischen Verbindung entstehenden Oxirans, dadurch gekennzeichnet, dass das bei der Synthese entstehende Produktgemisch in einer Trennwandkolonne in eine Leicht-, Mittel- und Hochsiederfraktion aufgetrennt und das Oxiran aus der Mittelsiederfraktion an der Seitenabzugsstelle und das Hydroperoxid aus der Hochsiederfraktion mit dem Sumpf der Kolonne entnommen wird.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Trennwandkolonne aus mindestens zwei miteinander thermisch gekoppelten Destillationskolonnen besteht.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die  
20 Trennwandkolonne 10 bis 70 theoretische Trennstufen besitzt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Kopfdruck in der Trennwandkolonne 0,5 bis 5 bar und die Destillationstemperatur am Seitenabzug 10 bis 60°C beträgt.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe der Schlüsselkomponenten im gereinigten Oxiran kleiner als 5 Gew.-% ist, wobei die Gesamtsumme aus Oxiran und den im Oxiran enthaltenen Komponenten 100 Gew.-% ergibt.

30

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das das Oxiran enthaltende Produktgemisch hergestellt wird durch ein Verfahren umfassend wenigstens die Schritte (i) bis (iii):

- 5 (i) Umsetzung des Hydroperoxids mit der organischen Verbindung unter Erhalt eines Produktgemisches, umfassend die umgesetzte organische Verbindung und nicht umgesetztes Hydroperoxid,
- (ii) Abtrennung des nicht umgesetzten Hydroperoxids aus der aus Stufe (i) resultierenden Mischung, wie in Anspruch 1 definiert,
- 10 (iii) Umsetzung des abgetrennten Hydroperoxids aus Stufe (ii) mit der organischen Verbindung,

wobei in Stufe (i) ein isothermer Festbettreaktor und in Stufe (iii) ein adiabatischer Festbettreaktor verwendet wird.

15

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Hydroperoxid Wasserstoffperoxid verwendet und die organische Verbindung während der Reaktion in Kontakt mit einem heterogenen Katalysator gebracht wird.

20

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der heterogene Katalysator den Zeolith TS-1 umfasst.

25

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als organische Verbindung Propylen eingesetzt wird und das Oxiran Propylenoxid ist.

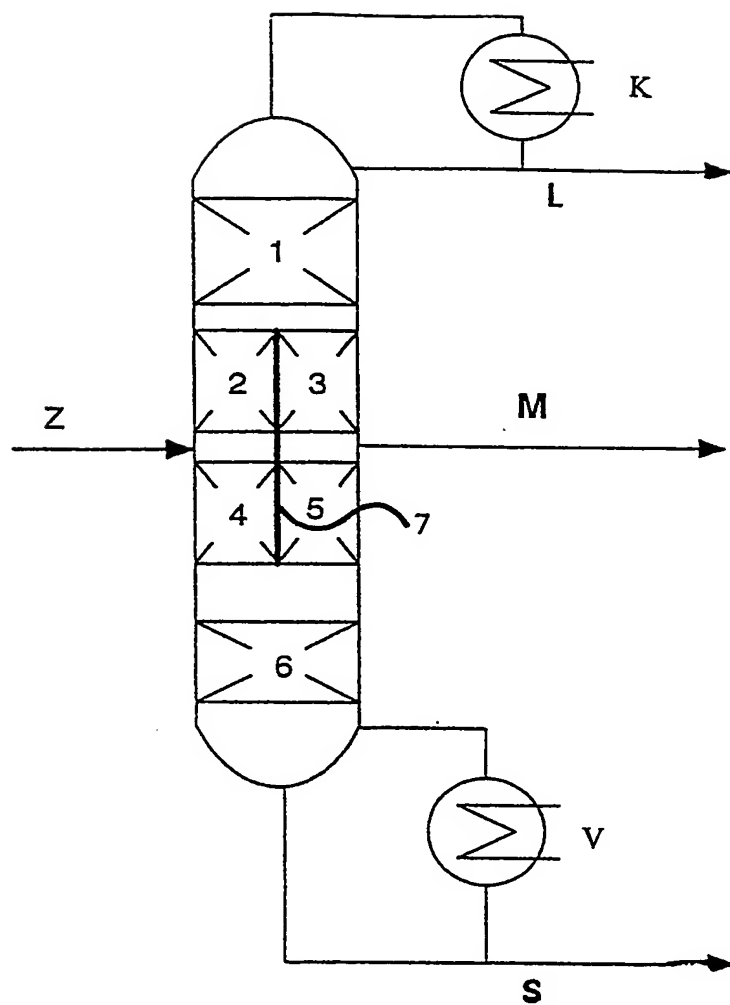
30

10. Vorrichtung zur Durchführung eines kontinuierlich betriebenen Verfahrens zur Zwischenabtrennung des bei der Oxiransynthese durch Umsetzung eines Hydroperoxids mit einer organischen Verbindung entstehenden Oxirans, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung zur Herstellung des Oxirans wenigstens einen isothermen und einen adiabatischen Reaktor für die Durchführung der Stufen (i) und (iii) wie in Anspruch 6 definiert sowie

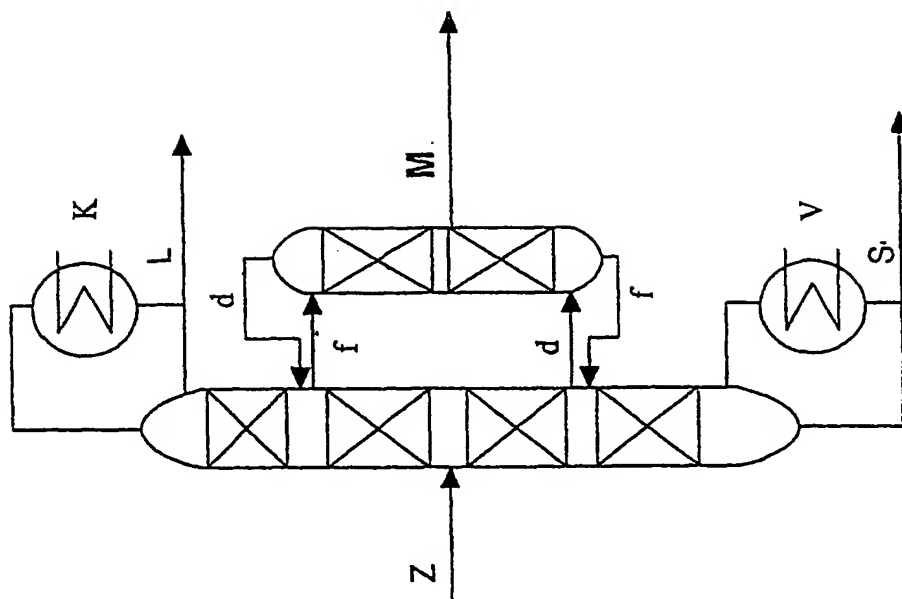


eine Abtrennapparatur für die Stufe (ii) umfasst, wobei die Abtrennvorrichtung aus einer Trennwandkolonne mit einem oder zwei Seitenabzügen oder mindestens zwei miteinander thermisch gekoppelten Kolonnen besteht.

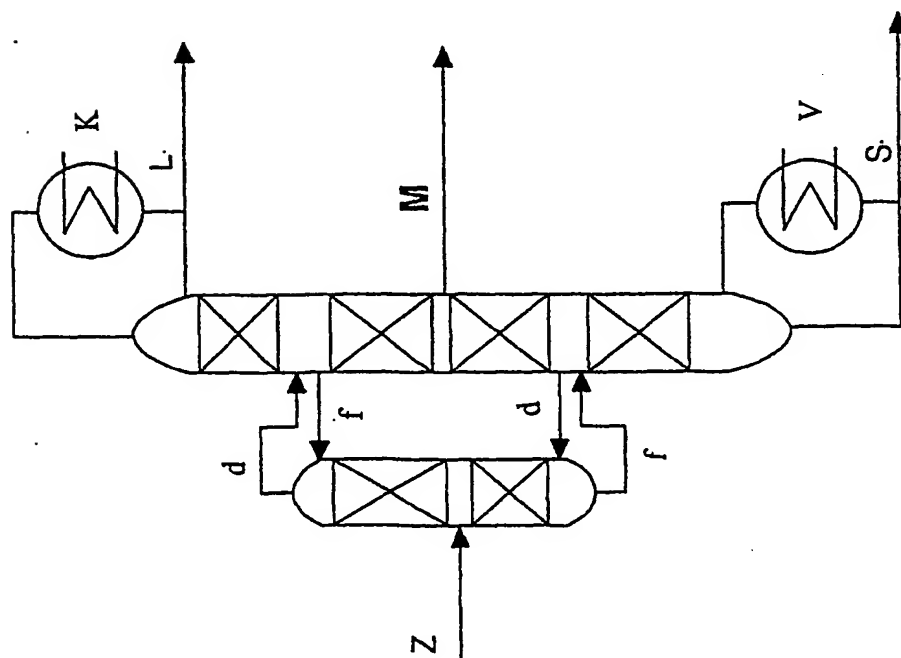
- 1/3 -



Figur 1

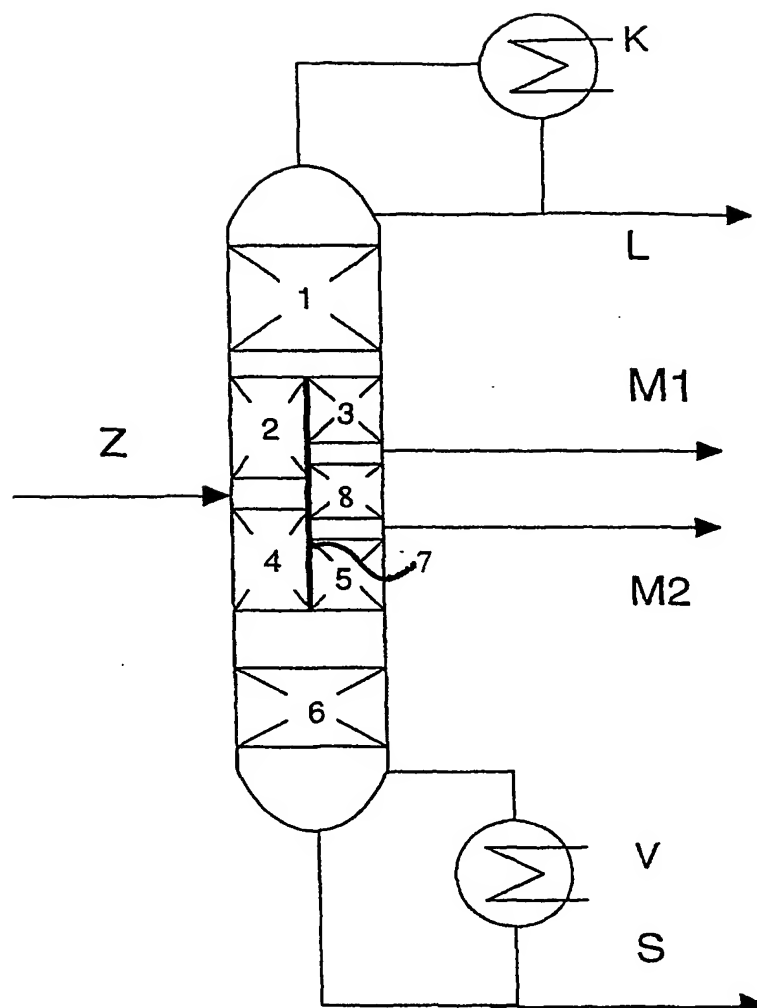


Figur 3



Figur 2

- 3/3 -



Figur 4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/07989

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C07D301/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 02 00635 A (SOLVAY ;BALTHASART DOMINIQUE (BE)) 3 January 2002 (2002-01-03) abstract; claims 1,10 page 1, line 1 - line 5 page 11, line 14 - line 21 ---	1-10
Y	EP 0 126 288 A (BASF AG) 28 November 1984 (1984-11-28) cited in the application claim 1; figures 1,2 page 1, line 33 -page 2, line 7 page 3, line 1 -page 4, line 31 page 5, line 1 - line 3 --- -/--	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 December 2003

Date of mailing of the international search report

16/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Papathoma, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No  
PCT/EP 03/07989

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 00 07965 A (BASF AG ;BASSLER PETER (DE); RESCH PETER (DE); WALCH ANDREAS (DE);) 17 February 2000 (2000-02-17) cited in the application page 6, line 5 - line 22; claims 1-11; figures 1,2; examples 1,2 -----	1-10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/07989

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0200635	A	03-01-2002	FR 2810982 A1	04-01-2002
			AU 7636801 A	08-01-2002
			BR 0111939 A	13-05-2003
			CA 2411790 A1	03-01-2002
			CN 1440397 T	03-09-2003
			WO 0200635 A1	03-01-2002
			EP 1299369 A1	09-04-2003
EP 0126288	A	28-11-1984	DE 3314395 A1	25-10-1984
			CA 1242309 A1	27-09-1988
			DE 3460804 D1	30-10-1986
			EP 0126288 A2	28-11-1984
			JP 1692773 C	27-08-1992
			JP 3059721 B	11-09-1991
			JP 59206002 A	21-11-1984
WO 0007965	A	17-02-2000	DE 19835907 A1	17-02-2000
			AU 5619999 A	28-02-2000
			CA 2339710 A1	17-02-2000
			CN 1322186 T	14-11-2001
			WO 0007965 A1	17-02-2000
			EP 1102733 A1	30-05-2001
			JP 2002522402 T	23-07-2002
			US 6479680 B1	12-11-2002
			ZA 200101003 A	06-02-2002

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 03/07989

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07D301/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 02 00635 A (SOLVAY ;BALTHASART DOMINIQUE (BE)) 3. Januar 2002 (2002-01-03) Zusammenfassung; Ansprüche 1,10 Seite 1, Zeile 1 - Zeile 5 Seite 11, Zeile 14 - Zeile 21 ----	1-10
Y	EP 0 126 288 A (BASF AG) 28. November 1984 (1984-11-28) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Abbildungen 1,2 Seite 1, Zeile 33 -Seite 2, Zeile 7 Seite 3, Zeile 1 -Seite 4, Zeile 31 Seite 5, Zeile 1 - Zeile 3 ----- -/--	1-10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
  - \*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
  - \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
  - \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
  - \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

4. Dezember 2003

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

16/12/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Papathoma, S



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 00 07965 A (BASF AG ;BASSLER PETER (DE); RESCH PETER (DE); WALCH ANDREAS (DE);) 17. Februar 2000 (2000-02-17) in der Anmeldung erwähnt Seite 6, Zeile 5 - Zeile 22; Ansprüche 1-11; Abbildungen 1,2; Beispiele 1,2 -----	1-10

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/07989

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0200635 A	03-01-2002	FR 2810982 A1	04-01-2002
		AU 7636801 A	08-01-2002
		BR 0111939 A	13-05-2003
		CA 2411790 A1	03-01-2002
		CN 1440397 T	03-09-2003
		WO 0200635 A1	03-01-2002
		EP 1299369 A1	09-04-2003
EP 0126288 A	28-11-1984	DE 3314395 A1	25-10-1984
		CA 1242309 A1	27-09-1988
		DE 3460804 D1	30-10-1986
		EP 0126288 A2	28-11-1984
		JP 1692773 C	27-08-1992
		JP 3059721 B	11-09-1991
		JP 59206002 A	21-11-1984
WO 0007965 A	17-02-2000	DE 19835907 A1	17-02-2000
		AU 5619999 A	28-02-2000
		CA 2339710 A1	17-02-2000
		CN 1322186 T	14-11-2001
		WO 0007965 A1	17-02-2000
		EP 1102733 A1	30-05-2001
		JP 2002522402 T	23-07-2002
		US 6479680 B1	12-11-2002
		ZA 200101003 A	06-02-2002